Ueber einige Derivate

des

Monochlorpseudocumols.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der philosophischen Fakultät

der

K. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt

von

Carl Wilhelm Krohn

aus Lübeck.

München, 1885.

K. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber einige Derivate

des

Monochlorpseudocumols.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der philosophischen Fakultät

der

K. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt

von

Carl Wilhelm Krohn

aus Lübeck.

München, 1885.

K. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0114

Einleitung.

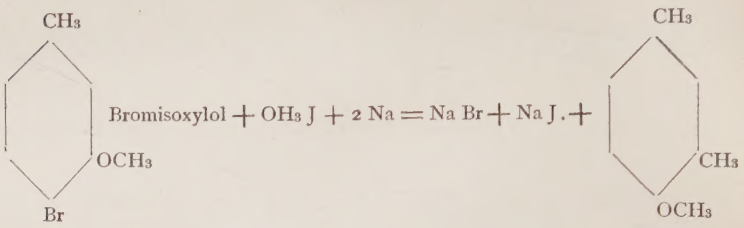
Im Jahre 1871 entdeckten Hofmann und Martius eine Methode, Alkylgruppen durch Erhitzen der salzsauren Aniline[1]) mit den entsprechenden Alkoholen direkt in den Benzolkern einzuführen.

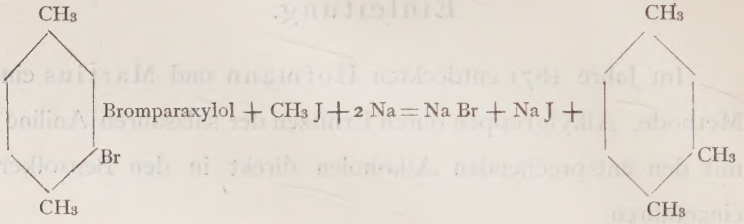
Es wurde auf diese Weise das Toluidin, die Xylidine und zwei trimethylirte Aniline erhalten, ein flüssiges, welches von Eisenberg[2]) als Mesidin erkannt wurde und ein festes, welches von A. W. Hofmann[3]) untersucht wurde und sich seinen physikalischen Eigenschaften nach mit dem von Schaper aus dem Pseudocumol dargestellten Cumidin identisch erwies.[4])

Die Constitution des Pseudocumols war hauptsächlich durch die Arbeiten von Fittig aufgeklärt worden. Derselbe erhielt das Pseudocumol aus Brombenzol[5]) und Jodmethyl durch Ein-

[1]) Ber. IV, 742.
[2]) Ber. XV, 1012.
[3]) Ber. XV, 2895.
[4]) Z. f. Ch. 1867, 12.
[5]) Fittig u. Ernst, Annal. 139, 184.

wirkung von Natrium in ätherischer Lösung und zwar sowohl aus Bromisoxylol als auch aus Bromparaxylol.



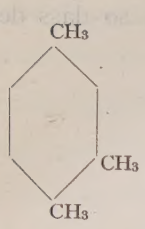


Dadurch war die Stellung 1 : 3 : 4 für die Methylgruppen erwiesen.

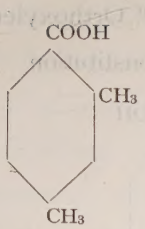
Weitere Aufklärungen über die Constitution des Pseudocumols brachte die Oxydation desselben. Beim Kochen mit Salpetersäure[1]) entstehen aus dem Pseudocumol zwei einbasische Säuren die Xylylsäure und die Paraxylylsäure und eine zweibasische Säure die Xylidinsäure. Die Xylylsäure gibt mit Kalk destillirt Metaxylol, die Paraxylylsäure Orthoxylol. Bei der Paraxylylsäure stehen die beiden Methylgruppen in der Orthostellung, bei der Xylylsäure in der Metastellung. Die Methylgruppen haben also die Stellung 1 : 3 : 4.

---

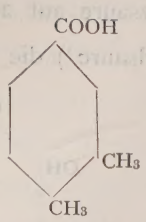
[1]) Fittig u. Bieber, Annal. 156, 231.



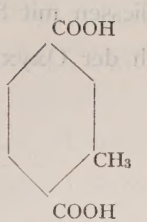
Pseudocumol.



Xylylsäure.

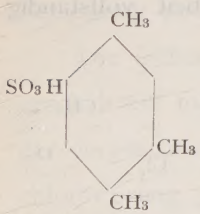


Paraxylylsäure.

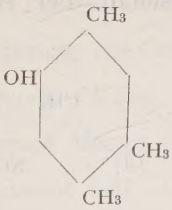


Xylidinsäure.

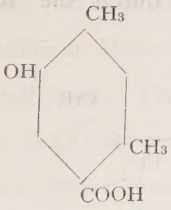
Um die Stellung der NH_2 gruppe im Cumidin zu ermitteln, stellte Haller aus demselben das Phenol dar, welches mit dem von Reuter aus der Pseudocumolsulfosäure [1]) bereiteten vollkommen übereinstimmte. Reuter hatte für das Phenol die Stellung $\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{C}H_3 : \overset{4}{C}H_3 : \overset{6}{O}H$ gefunden. Das Phenol gab, längere Zeit mit Kali geschmolzen, [2]) die Oxyxylylsäure, welche beim Destilliren mit Kalk das flüssige Metaxylenol lieferte. Da die Methylgruppen im Pseudocumol die Stellung 1 : 3 : 4 haben, so ergeben sich für die auf einander bezogenen Verbindungen folgende Formeln:



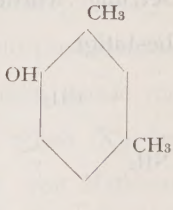
Pseudocumol-sulfosäure.



Pseudocumenol.



Oxyxylylsäure.



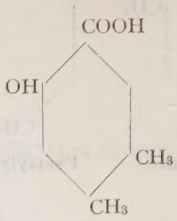
Metaxylenol.

Jacobsen erhielt aus der Oxyxylylsäure durch Ein-

[1]) Haller, Ber. XVIII, 89.

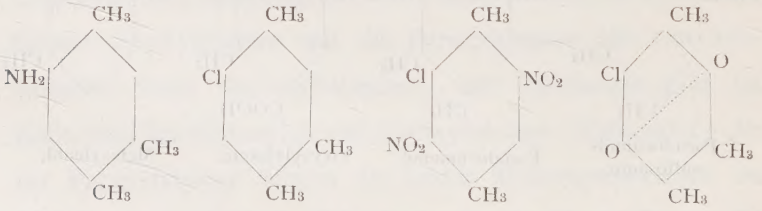
[2]) Reuter, Ber. XI, 29.

schliessen mit Salzsäure auf 265° Orthoxylenol, so dass demnach der Oxyxylylsäure[1]) die Constitution



zukommen würde. Auch hierdurch wäre für das Pseudocumenol die Stellung $\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{C}H_3 : \overset{4}{C}H_3 : \overset{6}{O}H$ bewiesen und für das Pseudocumidin die Stellung $\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{C}H_3 : \overset{4}{C}H_3 : \overset{6}{N}H_2$.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Stellung der Gruppen im Pseudocumidin auf direktem Wege aufzuklären. Ist die Stellung $\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{C}H_3 : \overset{4}{C}H_3 : \overset{6}{N}H_2$ richtig, so muss man, nachdem die NH_2 gruppe durch Cl ersetzt war, ein Paradinitroprodukt bekommen, welches reducirt und mit Eisenchlorid oxydirt, glatt in ein Chlorchinon übergeht. Diese Voraussetzung wurde durch die Resultate der Arbeit vollständig bestätigt.



[1]) Jacobsen, Ber. 12, 434.

Experimenteller Theil.

Nach der neuerdings von Traugott Sandmeyer[1]) beschriebenen Methode Halogenkohlenwasserstoffe aus den aromatischen Aminen mittelst der Diazoreaktion darzustellen, gelang die Darstellung des Monochlorpseudocumols aus dem technischen Pseudocumidin, wie es durch die „Badische Anilin- und Sodafabrik" in den Handel gebracht wird, ohne grössere Schwierigkeit. Das Pseudocumidin[2]) wurde erst nach der Hofmann'schen Methode von den fremden Beimengungen getrennt, indem dasselbe in das schwerlösliche salpetersaure Salz verwandelt wurde. Nach einmaligem Umkristallisiren erhält man das Salz rein und aus diesem durch Zersetzung mit NH_3 das Cumidin von dem Schmelzpunkt 63°.

Die Ueberführung des Cumidins in Monochlorpseudocumol geschah auf folgende Weise: Salzsaures Cumidin wurde mit der vorgeschriebenen Menge der Sandmeyer'schen Kupferchlorürlösung gekocht und dann eine Lösung von Natriumnitrit tropfenweise zugesetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugte eine lebhafte Reaktion, gegen Ende der Operation verlief die Umsetzung ruhiger. Auf diese Weise erhält man

[1]) Ber. 17, 1633 b.
[2]) Ber. XV, 2895.

jedoch nur eine schlechte Ausbeute an Monochlorpseudocumol. Meistens bildet sich Phenol und das von Haller[1]) jüngst beschriebene Diphenol, welches sich als harte, harzige Masse ausscheidet. Eine weitere bessere Ausbeute erhält man, wenn man die Lösung des salzsauren Diazopseudocumols in Portionen von 100 cc in die auf 60° erwärmte Kupferchlorürlösung einfliessen lässt und dann so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung vorüber ist. Man lässt dann von Neuem von der Diazolösung zufliessen. Nach dem Erkalten scheidet sich das Monochlorpseudocumol mit Pseudocumenol gemengt an der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefässes in gelbbraunen Krusten aus, ein Theil sublimirt und setzt sich im Hohlraum der Kochflasche in grossen, glänzenden Blättern ab. Man giesst die Kupferchlorürlösung ab, wäscht mit Wasser aus und gibt dann in die Kochflasche heisse verdünnte Natronlauge, korkt die Flasche zu und schüttelt tüchtig. Auf diese Weise wird fast alles Phenol entfernt. Zur Trennung des Kohlenwasserstoffes von dem Diphenol und den harzigen Produkten destillirt man das Reaktionsprodukt unter Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf. Das Destillationsprodukt ist aber auch dann noch mit Phenol verunreinigt, da das Natriumsalz des Pseudocumenols in der Siedehitze theilweise zersetzt wird und Pseudocumenol mit überdestillirt.

Die ersten Portionen des Destillates sind fast phenolfrei, da der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen ungleich leichter flüchtig ist, als das Phenol. Es geht fast doppelt so viel

---

[1]) Ber. XVII, 1887.

Kohlenwasserstoff wie Wasser über. Durch Umkristallisiren aus Alkohol, oder Eisessig, in welchem das Phenol leicht löslich ist, erhält man das Monochlorpseudocumol rein. Die bedeutende Phenolbildung bei der Reaktion ist wahrscheinlich durch die Stellung der Methylgruppen gegen die Amidogruppen begründet. Sandmeyer[1]) erhielt bei der Umwandlung des Orthotoluidins in Ortochlortoluol fast lauter Phenol. Die Stellung der substituirenden Gruppe zu NH_2gruppe scheinen auf den Verlauf der Reaktion einen ähnlichen Einfluss zu haben, wie bei der Einwirkung von Aethylnitrit auf die aromatischen Amine. In vielen Fällen entstehen nicht die erwarteten Kohlenwasserstoffe, sondern Phenetole. So entstehen aus den Pseudocumidin und aus dem neuerdings von Hofmann beschriebenen Anilin des Tetramethylbenzols beim Kochen mit Aethylnitrit die entsprechenden Phenolaether.

Der Vollständigkeit halber und da es interessant schien, die Einwirkung des Chlors auf das Pseudocumol kennen zu lernen, wurde die Darstellung des Monochlorpseudocumols durch direktes Chloriren des Pseudocumols versucht. Die Reaktion verläuft selbst bei starker Abkühlung und langsamen Durchleiten des Chlors so heftig, dass sich grösstentheils Di- und Trichlorprodukte bilden. Die Trennung der Halogenkohlenwasserstoffe durch Kristallisation ist nicht ausführbar, da Mono- und Trichlorpseudocumol in den Lösungsmitteln gleich schwer löslich sind. Ebensowenig gelang eine gute Trennung durch fraktionirte Destillation. Zum grossen Theil

[1]) Ber. 17, 2650b.

zersetzen sich die höheren Produkte bei der Destillation unter Entwickelung von Salzsäure.

Um Monochlorpseudocumol zu erhalten, verfahrt man am Besten folgendermassen: Man löst Pseudocumol in Chloroform und lässt unter guter Abkühlung und unter Zusatz von wenig Jod, eine 10% Lösung von Chlor in Chloroform eintropfen. (Chloroform löst in der Kälte eine bedeutende Menge Chlor, die Lösung ist bei Lichtschluss ziemlich beständig). Die Reaktion verläuft aber auch dann nicht befriedigend, da in dem Masse, als sich das Chloroform mit Salzsäure sättigt, das Pseudocumol abgeschieden wird und sich der Einwirkung der Chlorlösung entzieht. Es entsteht viel Dichlorpseudocumol.

Das Monochloryseudocumol kristallisirt in grossen farblosen Tafeln. Die Kristallisationskraft dieses Körpers ist ungemein gross. Der Dampf erstarrt in der Luft zu zarten, glänzenden Flimmern. Es ist in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin schwer löslich, sehr leicht löslich in Aether. Mit Wasserdampfen wie auch mit Alkoholdämpfen ist es sehr leicht flüchtig, ebenso verflüchtigt es sich merklich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Es hat einen angenehmen, dem Chlortoluol ähnlichen Geruch. Auffallend ist das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Schwefelsäure. Während das Pseudocumol sich schon in mässig heisser, concentrirter Schwefelsäure zur Sulfosäure löst, bleibt das Monochlorpseudocumol selbst bei Temperaturen bis zu 110° völlig unverändert und sublimirt aus der Schwefelsäure in den charakteristischen Blättern. Es siedet unzersetzt bei 215° und schmilzt bei 72°. Zwei Ver-

brennungen und eine Chlorbestimmung des Körpers gaben folgende Zahlen.

I. 0,324 gr $C_6 H_2 (C H_3)_3 Cl$ gaben 0,8298 gr $C O_2$
,, 0,2094 gr $H_2 O$
II. 0,2035 gr ,, ,, ,, 0,5722 gr $C O_2$
,, ,, ,, 0,145 gr $H_2 O$

Berechnet für $C_6 H_2 (C H_3)_3 Cl$.	Gef.	
C = 69,9%	I. 69,85%	II. 69,82%
H = 7,14%	7,18%	7,21%
Cl = 22,65%	22,44 Cl.	

0,153 gr $C_6 H_2 (C H_3)_3 Cl$ gaben 0,139 gr Ag Cl.

Dichlorpseudocumol entsteht bei der Chlorirung des Pseudocumols. Es ist wie alle bisher dargestellten Derivate des Pseudocumols mit 2 negativen Gruppen (Dinitropseudocumol, Dibrompseudocumol) flüssig. Es bildet ein gelbes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt, es konnte in Folge dessen nicht analysenrein erhalten werden. Beim weiteren Chloriren wird das gelbe Oel fest, indem es sich in Trichlorpseudocumol $C_6 (C H_3)_3 Cl_3$ verwandelt.

Das **Trichlorpseudocumol** ist dem Trichlormesitylen sehr ähnlich, es kristallisirt ebenfalls in langen Nadeln, die dem sublimirten Phtalsäureanhydrid sehr ähnlich sehen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, ziemlich leicht in Aether. Schmelzpunkt 175°. Der Körper lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2805 gr Substanz gaben 0,495 gr $C O_2$,
0,1045 $H_2 O$
0,314 gr ,, ,, 0,603 gr A Cl.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3Cl_3$.	Gefunden
C = 48,32%	48,13%
H = 4,03%	4,14%
Cl = 47,65%	47,51%.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Monochlorpseudocumol.

Monochlorpseudocumul löst sich in rauchender Salpetersäure leicht zu Dinitrochlorpseudocumol auf. Man muss den Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen in die stark abgekühlte Salpetersäure eintragen und jedesmal erst dann eine neue Menge hinzugeben, wenn die Salpetersäure wieder klar und durchsichtig geworden ist. Man erhält sonst viel schmierige Nebenprodukte. Vortheilhaft ist es, den Kohlenwasserstoff mit dem gleichen Gewichte gebrannten Alauns zu verreiben, um ihn möglichst fein zu vertheilen. Nach mehrstündigem Stehen giesst man die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Es scheiden sich schwach gelblich gefärbte Flocken aus. Nachdem sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, kolirt man und breitet die butterweiche Masse auf einem Thonteller aus. Die Flocken sind nämlich durch ein anhaftendes schmieriges Oel verunreinigt. Das Oel bildet sich in um so grösserer Menge, je rascher man den Kohlenwasserstoff in die Salpetersäure einträgt. — Nachdem das Dinitroprodukt auf dem Thonteller fest geworden, digerirt man dasselbe mit wenig heissem Alkohol und wäscht auf dem Filter einigemal mit Alkohol nach. Man erhält dann das Dinitropseudocumol als schweres weisses, sandiges Pulver. Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol, aus dem es

beim Erkalten als weisses Pulver ausfällt, kaum löslich in Benzol, Ligroïn und Aether. Leichter löst es sich in heissem Eisessig, aus dem es sich in schönen spiessförmigen Kristallen ausscheidet. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Gegen wässrige Kalilauge und alkoholisches Ammoniak ist es beständig. Es schmilzt bei 201°.

Die Analysen des Körpers ergaben folgende Resultate.

I. 0,343 gr Substanz gaben 0,5534 gr CO_2.
0,343 gr „ 0,115 gr H_2O.
0,2375 gr „ „ 0,3835 gr CO_2.
0,0813 gr H_2O.

0,2945 gr Substanz gaben bei 10° und 710 Mm. 30 cc N = 0,3399 gr N.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3ClNO_2$	Gefunden
C = 44,17%	I. 44,01% II. 44,09%
H = 3,69%	3,79% 3,81%
N = 11,45%	11,54%

Mononitrochlorpseudocumol. Das Mononitroprodukt des Monochlorpseudocumols konnte trotz vieler Versuche nicht in einer zur Analyse geeigneten Reinheit erhalten werden. Es wurde folgendermassen verfahren: Monochlorpseudocumol wurde fein zerrieben in viel Schwefelsäure vertheilt und zu dem Gemenge unter guter Abkühlung eine Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die Einwirkung erfolgt erst nach tagelangem Stehen, es bildete sich dann aber Dinitrochlorpseudocumol, während ein Theil des Kohlenwasserstoffes unverändert blieb. Trägt man den Kohlenwasserstoff langsam in ein Gemisch von 3

Theilen Eisessig und 2 Theilen rauchender Salpetersäure ein, so erhält man nach dem Eingiessen in Eiswasser ein gelbes schmieriges Oel, das in rauchende Salpetersäure eingetragen, Dinitrochlorpseudocumol gibt. Das Oel ist also zweifellos das verunreinigte Monitroprodukt. Es konnte nicht rein erhalten werden. Schliesslich wurde versucht durch Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure, nach welcher Methode Fittig das Mononitrobrommesitylen erhalten hatte, das Mononitroprodukt darzustellen. Es entstand neben einer einbasischen Säure wieder das gelbe Oel.

Reduction des Dinitrochlorpseudocumols.

I. Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

10 gr. Dinitrochlorpseudocumol wurden mit der 20fachen Menge Alkohol übergossen und 20 gr starken Ammoniaks zugegeben. In die heisse Lösung wurde nun Schwefelwasserstoff eingeleitet. Selbst nach mehrstündigem Einleiten des Gases und nachdem das Ammoniak mehrmals ersetzt worden, zeigte sich wenig Einwirkung, der grösste Theil des Dinitrokörpers blieb unzersetzt. Weit besser verlief die Reaktion in verschlossenen Flaschen, die einen Tag lang im Wasserbade erwärmt wurden. Glatt geht die Einwirkung erst vor sich, wenn man den fein zerriebenen Dinitrokörper in vielem Alkohol vertheilt und mit kristallisirtem Schwefelammonium in Einschliessröhren auf. 130° erhitzt. Man filtrirt die rothe Lösung des Nitroamids von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampft dieselbe zur Trockene. Das Nitroamid wird

dann in Aceton gelöst und mit Ligroin versetzt. Es werden dadurch schmierige Nebenprodukte ausgefällt. Aus der jetzt hellgelb gewordenen Lösung kristallisirt das Nitroamid in gelben Nadeln. Schmelzpunkt 159°.

Weit bequemer erhält man das Nitroamid durch unvollständige Reduktion des Dinitrokörpers mit Zinn in einer Lösung in Eisessig. Man gibt zur kochenden Lösung so lange Zinn, bis dieselbe dunkelroth geworden ist, giesst dann in Wasser, setzt überschüssige Natronlauge zu und erwärmt einige Zeit bis auf 50—60°. Hierdurch werden die bei der Reduktion entstandenen Acetylverbindungen vollständig verseift. Das zu gleicher Zeit entstandene Diamin wird durch verdünnte Salzsäure entfernt. Es hinterbleibt das Nitroamid als schön gelbes Pulver.

Das Nitroamid ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, sehr leicht in Aceton. In kochender verdünnter Salzsäure ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten scheidet es sich unverändert in gelben Flocken aus.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,1875 gr Substanz gaben 0,3455 gr CO_2
0,0885 gr H_2O

0,3245 gr Substanz gaben bei 15° und 720 Mm
37 Cc = 0,0041736 gr N.

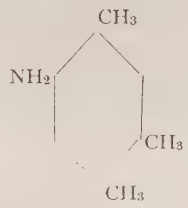
Berechnet für $C_6(CH_3)_3ClNO_2NH_2$	Gefunden
C = 50,35 %	50,26 %
H = 5,13 %	5,25 %
N = 13,05 %	12,87 %

Reduktion des Dinitrochlorpseudocumols zu Diamidochlorpseudocumol.

Zinn und Salzsäure wirken selbst bei mehrstündigem Kochen sehr wenig auf den Dinitrokörper ein, ebenso alkoholische Zinnchlorürlösung. Sehr leicht erfolgt dagegen die Reaktion, wenn man zu der kochenden Lösung des Dinitrokörper in Eisessig, Zinn hinzusetzt. Jedes Stückchen Zinn löst sich unter heftiger Reaktion und lebhaftem Aufkochen der Flüssigkeit auf. Die Lösung färbt sich erst dunkelroth, indem sich Nitroamid als Zwischenprodukt bildet. Die Reaktion verläuft zum Schluss erheblich langsamer, so dass man längere Zeit mit überschüssigem Zinn kochen muss, um dieselbe zu Ende zu bringen. Man giesst dann das Reaktionsprodukt in Wasser. Es scheidet sich das Diamin mit Diacetyldiamin gemengt aus. Man kocht das Gemenge kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge um die Acetylverbindung zu zerstören. Dadurch wird auch das meiste Zinn entfernt. Man löst dann das Diamin in verdünnter Salzsäure und entfernt die letzten Spuren des Zinns durch Schwefelwasserstoff. Aus der filtrirten und durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung scheidet sich das Diamin auf Zusatz von Natronlauge in feinen weissen Flocken aus.

Das Diamidochlorpseudocumol zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit und durch seine Beständigkeit aus. Es kristallisirt aus Alkohol in langen biegsamen Nadeln, die sich längere Zeit an der Luft halten, schliesslich aber braun und violett werden. In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin ist es schwer löslich, fast unlöslich im Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch,

(Schmelzpunkt 172°). Mit Wasserdämpfen ist es wenig flüchtig. Oxydirt geht es leicht in das entsprechende Chinon über. Die Amidogruppen stehen also zu einander in der Parastellung, ein weiterer Beweis, dass die Constitutionsformel des Pseudocumidius



richtig ist.

Aus Alkohol kristallisirt lieferten:

0,2473 gr Substanz — 0,5295 CO_2

0,1581 H_2O

0,23 gr Substanz bei 15° und 710 Mm

31 cc = 0,034503 gr N

Berechnet	Gefunden
C = 58,54%	C = 58,39%
H = 7,05%	H = 7,13%
N = 15,18%	N = 15%.

Schwefelsaures Diamin. Löst man das Diamin in wenig verdünnter Schwefelsäure, so kristallisirt beim Erkalten das schwefels. Salz in glänzenden, sehr weichen Blättern aus. Es ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. An der Luft färbt es sich allmälig roth, die wässrige Lösung hält

sich ziemlich lange unverändert. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

0,3247 gr Substanz gaben 0,456 gr CO_2
0,1732 gr H_2O

0,2737 gr Substanz gaben 0,2267 gr $BaSO_4$
= 0,03116 gr S.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3Cl(NH_2)_2H_2SO_4$.	Gefunden
C = 38,23 %	C = 38,3 %
H = 5,39 %	H = 5,62 %
S = 11,33 %	S = 11,39 %.

Das Diamin ist also zweibasisch, während das Chlorphenylendiamin nur einbasisch ist. Es zeigt sich hier der basificirende Einfluss der Methylgruppen, wie er ja beim Eintritt von Methylgruppen in das Ammoniak und in den Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff so auffällig hervortritt.

Salzsaures Diamin. Erhält man, wenn man das Diamin mit concentrirter Salzsäure übergiesst oder durch Ausfällen des Salzes aus der wässrigen Lösung beim Einleiten von Salzsäuregas. Es ist in concentrirter Salzsäure ganz unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich weit rascher als die des schwefels. Salzes.

Das Platindoppelsalz wird aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes beim Zusatz von Platinchlorid gefällt. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2326 gr Substanz gaben 0,07665 gr Pt.

Ber. für $C_6 (CH_3)_3 Cl (NH_2)_2 2 HCl . PtCl_4$. Gefunden

32,73 % Pt. 32,95 %.

Diacetyldiamin. Uebergiesst man das Diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so schmilzt das Gemenge unter Erwärmen und erstarrt dann kristallinisch. Um den Ueberschuss an Essigsäureanhydrid zu entfernen, dampft man mehrmals mit Alkohol ein. Das Diacetyldiamin ist in den Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es kristallisirt aus Aether und Eisessig in schönen weissen Blättern. Gegen Säuren ist es sehr beständig, von Alkalien wird es schon beim gelinden Erwärmen verseift. Es sublimirt unzersetzt, während das Diamin sich beim Erhitzen vollständig zersetzt. Es schmilzt über 360°.

Berechnet für $C_6 (CH_3)_3 Cl (NHC_2H_3O)_2$ Gefunden

C = 58,6 % C = 58,39 %

H = 5,36 % H = 6,16 %

0,202 gr Substanz gaben 0,4325 CO_2

0,1122 H_2O.

Salzsaures Diamin und Chlorkalklösung. Setzt man zu der Lösung von salzs. Diamin eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so entsteht anfangs eine schön grüne Lösung, bei weiterem Zusatz verschwindet die Färbung und es fällt das Chinon dichlordiimid als hellgelbes Pulver aus, das aber durch ölige Produkte stark verunreinigt ist. Es ist in Wasser

schwer löslich, leicht in Alkohol, aus dem es in feinen Nadeln kristallisirt. Schmelzpunkt 67°. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig.

Oxydation des Diamins mit Eisenchlorid. Löst man das Diamin in verdünnter Schwefelsäure und gibt eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid zu, so färbt sich die Lösung erst grün, dann schwarz, schliesslich scheidet sich das Chinon in Form von feinen citronengelben Blättern aus. Es ist in Wasser, selbst in kochendem, unloslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, aus dem es in prachtvollen citronengelben Tafeln kristallisirt. In Aether ist es sehr leicht löslich. Es sublimirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schm. 75°.

0,2522 gr Substanz gaben 0,5405 gr CO_2
0,117 gr H_2O

Berechnet für $C_6(CH_3)_3ClO_2$	Gefunden.
C = 58,53%	C = 58,44%
H = 4,88%	H = 5,15%.

Oxychinon. Kocht man Chinon mit sehr verdünnter alkoholischer Kalilösung, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken dunkelschwarz. Man giesst die Lösung in Wasser, filtrirt von einigen schmierigen Produkten und schüttelt das Filtrat so lange mit Aether aus, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Man fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure das Oxychinon aus. Dasselbe scheidet sich in hell-

gelben Flocken aus, die sich aber sehr schnell braun färben und verschmieren. Man löst in wenig Benzol und setzt einen grossen Ueberschuss von Ligroïn zu, wodurch das Oxychinon ausgefällt wird. Es ist in Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, unlöslich in Ligroïn. Es schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei 170°. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0,121 gr Substanz gaben 0,287 gr CO_2
0,0695 gr H_2O.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)O_2$	Gefunden
C = 65,06 %	C = 64,66 %
H = 6,03 %	H = 6,46 %.

Reduktion des Chinons. Chinon wurde in Chloroform gelöst und durch die Lösung während 2 Stunden Salzsäuregas durchgeleitet. Es sollte versucht werden, ob das Chinon, wie das gewöhnliche Chinon bei der gleichen Behandlung Chlorhydrochinon bildet, unter Elimination einer Methylgruppe ein Chlorxylochinon geben würde. Das Chinon blieb aber unverändert.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser wirkt eine Lösung von schwefliger Säure schwer auf das Chinon ein. Sehr leicht und glatt geht die Reduction, wenn man das Chinon in mässig warmem Eisessig löst und unter Umrühren Zinkstaub zusetzt Die Flüssigkeit wird sofort entfärbt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrochinon in feinen Nadeln aus. Das Hydrochinon ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, die Lösung zersetzt

sich ziemlich schnell, während die Kristalle sich lange halten. Es sublimirt in kleinen dunkeln Kristallen. In Alkalien ist das Hydrochinon sehr leicht loslich, die Lösung ist sehr unbeständig, nach kurzer Zeit setzen sich aus derselben schmierige dunkle Körper ab. Es schmilzt bei 201 °, sublimirt aber schon bei 150° in bedeutender Menge.

Eine Analyse des Hydrochinons ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6 (CH_3)_3 Cl (OH)_2$.	Gefunden.
C = 58,02 %	C = 57,83 %
H = 5,89 %	H = 6,18 %.

0,215 gr Substanz gaben 0,4525 CO_2.
0,1207 H_2O.

Acetyl-hydrochinon. Das Hydrochinon wird sehr schwer acetylirt. Chinon wurde mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Das Chinon blieb unverändert, während das gewöhnliche Chinon auf diese Weise behandelt. in Diacetylchydrochinon übergeht. Man erhält das Diacetylhydrochinon erst, wenn man das Hydrochinon mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 8 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Gemenge kristallinisch. Es wurde durch Umkristallisiren aus Eisessig gereinigt, aus dem es in langen Nadeln kristallisirt. Durch concentrirte Natronlauge wird es schon in der Kälte langsam verseift. Schm. 169°. — Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,2113 gr Substanz gaben 0,4542 gr CO_2
0,1075 gr H_2O.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3Cl(OC_2H_3O)_2$	Gefunden
C = 58,41 %	C = 58,62 %
H = 5,55 %	H = 5,65 %

Chinhydron. Vermischt man die heissen Lösungen von Chinon und Hydrochinon in Eisessig, so kristallisirt beim Erkalten das Chinhydron in prachtvollen grünschwarzen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Schm. 154°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig. — Additionsprodukte aus dem Chinon mit Phenolen und Resorcin darzustellen, gelang nicht.

0,3705 gr Substanz gaben 0,7935 gr CO_2
0,1863 gr H_2O.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3ClO_2$. $C_6(CH_3)_2Cl(OH)_2$	Gefunden
C = 58,22 %	C = 58,17 %
H = 5,39 %	H = 5,44 %.

Säure aus dem Monochlorpseudocumol. Bei dem Versuch, das Mononitrochlorpseudocumol darzustellen, wurde eine grössere Menge einer einbasischen Säure erhalten, die wohl Chlorparaxylylsäure sein dürfte, da Schaper[1]) bei der Oxydation des Nitropseudocumols nach derselben Methode eine Nitroparaxylylsäure erhalten hat. Die Säure kristallisirt in grossen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen, ist sehr

[1]) Schaper, Zeitschrift für Chemie 1867, 12.

leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in Wasser. Man kristallisirt sie am Besten aus Wasser um. Schm. 157°.

0,2778 gr Substanz gaben 0,5955 CO_2

0,1232 H_2O.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3H_2ClCOOH$	Gefunden
C = 58,55 %	C = 58,47 %
H = 4,88 %	H = 4,93 %.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich, ebenso das Zink- und Bleisalz. Ganz unlöslich ist das Kupfersalz, das sich als hellblauer Niederschlag ausscheidet, schwer löslich das Silbersalz und das Nickelsalz, die beide in Nadeln kristallisiren, ziemlich schwer löslich das Ammoniaksalz.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. A. von Baeyer für das rege Interesse, welches derselbe meinen Arbeiten im Laboratorium entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.